

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268013

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C08F 4/52
C08F 36/06

(21)Application number : 07-024378

(71)Applicant : ENICHEM ELASTOMERI SPA
ENIRICERCHE SPA

(22)Date of filing : 13.02.1995

(72)Inventor : BIAGINI PAOLO
LUGLI GABRIELE
GARBASSI FABIO
ANDREUSSI PIERO

(30)Priority

Priority number : 94MI 241 Priority date : 11.02.1994 Priority country : IT

(54) POLYDIOLEFIN PREPARATION CATALYTIC SYSTEM AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polydiolefin preparation catalytic system capable of obtaining polydiolefins with narrow molecular weight distributions at high polymerization rates by making the constituents of the catalytic system of a lanthanide salt, an organometallic derivative of an alkyl of a group I, II or III metal and an organometallic derivative of boron.

ML₃

I

CONSTITUTION: A catalytic system comprises (A) a salt of formula I (wherein M is Sc, Y or a metal of atomic numbers 57-71; and L is a general anionic bonding agent excluding a halogen bonding agent), (B) an alkyl, hydride or alkyl hydride compound of formula II (wherein Me is a group I, II or III metal; R¹ is a 1-20C aliphatic or cyclic aliphatic group, a 6-20C aromatic group or H; and z is 1-3 and when z is 3, only one of the three R¹s may be H), and (C) an organometallic derivative of boron of formula III (wherein R² is a 1-20C aliphatic group or 6-20C aromatic group; R³ is F or CF₃; m is 1-3; and n is 1-5). This catalytic system can be obtained by mixing components (A), (B) and (C) at a suitable ratio in an aliphatic, cyclic aliphatic or aromatic solvent or a mixture thereof.

Me R¹ z

II

B R² m (C_n H_{2n+1} R³) n

III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3534874

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-268013

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 4/52 36/06 | M F G | | | |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-24378 | (71)出願人 | 591162170 エニケム エラストメリ ソシエタ ア レスボンサビリタ リミタータ イタリア ミラン 20124 ピアッツァ デラレブプリカ 16 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)2月13日 | (71)出願人 | 595026335 エニリチエルケ、ソシエタ、ペル、アチオ ニ ENIRICERCHES. P. A. イタリアー国サン、ドナート、ミラネーゼ、 ピア、エッフェ、マリターノ、26 |
| (31)優先権主張番号 | M I 9 4 A 0 0 0 2 4 1 | (74)代理人 | 弁理士 佐藤 一雄 (外2名) |
| (32)優先日 | 1994年2月11日 | | |
| (33)優先権主張国 | イタリア (I T) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリジオレフィン製造用触媒系および製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ジエンモノマー重合用の触媒系の提供。

【構成】 (A) 一般式

$M L_3$

(MはScおよびYの様な金属または原子番号57~71の金属を表わし、Lは、ハロゲン結合剤だけを除外して、一般的な陰イオン系結合剤を表わす。)を有する塩、

(B) 一般式

$M e R^1 z$

(Meは周期律表のI、IIまたはIII族に属する金属であり、R¹は、C₁~20の脂肪族または環状脂肪族基、C₆~20の芳香族基またはHであり、zは、Meの原子価に等しく、1~3、zが3である場合、金属に結合している3個のR¹基の1個だけはHでよい。)を有するアルキル、水素化物またはアルキル-水素化物化合物、および

(C) 一般式

$B R^2 3-m (C_6 H_5-n R^3 n) m$

(R²はC₁~20の直鎖または分枝鎖の脂肪族基、

C₆~20の環状脂肪族基、C₆~20の芳香族基であり、R³はフッ素原子またはCF₃基であり、mは1~3、nは1~5。)を有するホウ素の有機金属誘導体からなる触媒系。

1

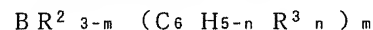
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエンモノマー重合用の触媒系であって、基本的に、(A)一般式 ML_3

(式中、MはScおよびYの様な金属または原子番号57～71の金属を表わし、Lは、ハロゲン結合剤だけを除外して、一般的な陰イオン系結合剤を表わす。)を有する塩、(B)一般式



(式中、Meは周期律表のI、IIまたはIII族に属する金属であり、 R^1 は、1～20個の炭素原子を含む脂肪族または環状脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む芳香族基または水素原子であり、zは、Meの原子価に等しい、1～3の整数であるが、ただしzが3である場合、金属に結合している3個の R^1 基の1個だけは水素でよい。)を有するアルキル、水素化物またはアルキル-水素化物化合物、および(C)一般式



(式中、 R^2 は1～20個の炭素原子を含む、直鎖または分枝鎖の脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む環状脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む芳香族基であり、 R^3 はフッ素原子または CF_3 基であり、mは1～3の整数であり、nは1～5の整数である。)を有するホウ素の有機金属誘導体からなることを特徴とする触媒系。

【請求項2】 MがNd、Pr、Dy、La、GdおよびYの様な金属を表わすことを特徴とする、請求項1に記載の触媒系。

【請求項3】 イオン系結合剤Lが、ナフテネート、パーサテート、ピバレート、2-エチルヘキサノエート、ホルミエート、アセテートおよびトリフルオロアセテートの様なカルボキシレートであることを特徴とする、請求項1に記載の触媒系。

【請求項4】 イオン系結合剤Lが、メチラート、ブチラート、 $tert$ -ブチラートおよびイソプロピラートの様なアルコキシドであることを特徴とする、請求項1に記載の触媒系。

【請求項5】 イオン系結合剤Lが、フェノラート、チオアルコキシド、ジアルキルアミド、ビストリメチルシリルアミド、アセチルアセトネートまたはヘキサフルオロアセチルアセトネートであることを特徴とする、請求項1に記載の触媒系。

【請求項6】 有機金属化合物(B)が水素化リチウム、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、水素化ナトリウム、水素化マグネシウム、ジブチルマグネシウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウム-水素化物、トリオクチルアルミニウム、トリメチルガリウムまたはトリエチルガリウムであることを特徴とする、請求項1に記載の触媒系。

2

【請求項7】 有機金属化合物(B)がトリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)またはジイソブチルアルミニウム-水素化物(DIBAH)であることを特徴とする、請求項6に記載の触媒系。

【請求項8】 化合物(C)が $B(C_6F_5)_3$ 、 $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$ 、 $B(C_2H_5)(C_6F_5)_2$ 、 $B(C_6H_4F)_3$ 、 $B(C_6H_3F_2)_3$ 、 $B(C_6H_2F_3)_3$ 、 $B[C_6H_3(CF_3)_2]_3$ 、 $B[C_6H_2-(CF_3)_3]_3$ または $B(C_2H_5)[C_6H_3(CF_3)_2]_2$ であることを特徴とする、請求項1に記載の触媒系。

【請求項9】 請求項1に記載の触媒系の製造方法であって、下記の成分を好適な比率で、順に成分(B)、重合させるべきモノマー、成分(A)、および最後に成分(C)を、脂肪族溶剤、環状脂肪族溶剤、芳香族溶剤またはそれらの混合物に入れて混合することを特徴とする方法。

【請求項10】 請求項1に記載の触媒系の製造方法であって、成分(A)、(B)および(C)を好適な比率で、所望の順序で、脂肪族溶剤、環状脂肪族溶剤、芳香族溶剤またはそれらの混合物に入れて混合することを特徴とする方法。

【請求項11】 請求項1に記載の触媒系の製造方法であって、成分(A)、(B)および(C)を、少量のジオレフィンの存在下または不存在下で、温度0～80℃で0.5～24時間混合することを特徴とする方法。

【請求項12】 請求項1に記載の触媒系の製造方法であって、成分(A)、(B)および(C)をトルエン中で、上記の順序で、成分(A) 1×10^{-3} モル当たり1gのブタジエンの存在下、50℃で1時間混合することを特徴とする方法。

【請求項13】 ジオレフィンモノマーの重合方法であって、請求項1に記載の触媒系を使用することを特徴とする方法。

【請求項14】 ジオレフィンモノマーとして1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンまたは2, 3-ジメチルブタジエンを使用することを特徴とする、請求項13に記載のジオレフィンモノマーの重合方法。

【請求項15】 1, 4-シス単位および1, 4-トランス単位間の所望の様々な比率で重合体が得られることを特徴とする、請求項13に記載のジオレフィンモノマーの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、ランタニド族に属する金属の塩、アルミニウムアルキルおよびホウ素のトリアルキル誘導体の相互作用により得られる触媒系に関する。また、本発明は、該触媒系の製造およびその、ジオレフィンの重合における使用にも関するが、その際、得られる

ポリジオレフィンの1, 4-シスおよび1, 4-トランス単位の含有量を、該触媒の作用により変えることができる。この触媒系で製造されるポリジエンは、分子量分布〔重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比で表わされる〕が狭いのが特徴である。ランタニド族に属する金属とは、当該分野で一般的に認められている様に、原子番号21のスカンジウム、原子番号39のイットリウム、および原子番号がランタン(57)とルテチウム(71)の間にある金属を含む群に属する。これらの金属は、1985年以前のIUPAC定義による、周期律表のIIIA族の一部である。本分中に示す幾つかの式に加えて、略号: TMA = $Al(CH_3)_3$ 、TEA = $Al(C_2H_5)_3$ 、TIBA = $Al(C_4H_9)_3$ 、DIBAH = $Al(C_4H_9)_2$ 、Nd(Ver)₃ = パーサチック酸ネオジム、BPPF = $B(C_6F_5)_3$ を使用する。

【0002】先行技術では、高1, 4-シス鎖単位を含む重合体を製造するブタジエン重合用の、ランタニド(希土類元素)の誘導体を基剤とする3成分触媒系に関する多くの文献がある。例えば、独国特許第1812935号、第2011543号、第2833721号、第2830080号、中国特許第85101199号および国際PCT特許第93-05083号は、希土類元素およびアルミニウムトリアルキルの化合物を基剤とする触媒系を使用する、高度の1, 4-シスを含むポリブタジエンの製造を開示している。いずれの場合も、ハロゲン化剤、すなわち一般式 BR_nX_{3-n} を有するホウ素の誘導体、一般式 AlR_nX_{3-n} を有するアルミニウムの誘導体、一般式 SiR_nCl_{4-n} を有するケイ素の誘導体(式中、Rはアルキル基であり、XはCl、BrまたはIの様なハロゲン原子である。)の存在が必須である。使用するアルミニウムまたはハロゲンの有機金属化合物の種類により、触媒の活性および最終的な重合体の分子量が影響を受けることがあるが、立体特異性はいずれの場合も影響されない。上記先行技術の特許に記載されている実施例は、触媒系が、良く知られた技術により“その場で”製造されるか、あるいは重合反応に使用する前に、エージング期間をおいて、またはおらずに、予備形成されることを示している。簡単な工業的製法で予備形成され、高い活性を有する触媒の重要な例がヨーロッパ特許第201962号、第201979号および第207559号に記載されているが、そこではハロゲン化アルキル、例えば塩化t-ブチルがハロゲン化剤として使用されている。これまで引用した先行技術のすべての文献は、アルミニウムトリアルキル、ランタニド塩およびハロゲン化剤を含んで成る、予備形成された触媒系または“その場で”製造された系から出発する、高度の1, 4-シス単位を含む重合体の製造を明らかに示している。

【0003】また、先行技術は、ランタニド塩およびア

ルミニウムトリアルキルを基剤とする二成分触媒系の使用も開示している。この場合、最終重合体の立体特異性はランタニド塩の種類に大きく依存している。この様にして、ハロゲン化ランタニドをそれ自体、またはアルコール、アミン、有機酸またはリン酸アルキルとの錯体の形態で、アルミニウムトリアルキルと共に使用することにより、ブタジエンの場合は90%を超える(一般的に95~98%)1, 4-シス型の単量体単位の鎖を有するポリジオレフィンが得られる。この種の触媒系の様々な例が、日本国特許第8361107号および第84113003号、米国特許第4575538号、独国特許第243034号、中国特許第1036962号および露国特許第675866号にそれぞれ記載されている。アルミニウムトリアルキルおよび酸素付加ランタニド塩から出発し、有機であれ無機であれ、いかなる形態のハロゲン化剤も厳格に排除して二成分を得る場合、最終重合体は1, 4-トランス単位の含有量が高い(74~90%)ポリブタジエンである。これらの触媒系は、EP 091287およびJP 9060907に特許請求されているが、これらはランタニドカルボン酸塩およびマグネシウムのアルキル誘導体($MgBu_2$)またはリチウムのアルキル誘導体($BuLi$)ならびにアルミニウムトリアルキル($AlEt_3$)の使用をそれぞれ記載している。どちらの場合も、リチウムまたはマグネシウムのアルキルの様な高価な成分は別にして、触媒の活性が限られており、工業的に妥当な転化率に達するのに長い重合時間(24時間)を必要とする。その上、エラストマーに典型的な高度の1, 4-シス単位を含む様に重合体の立体特異性を変える可能性がなく、1, 4-トランス度の高いプラストマーしか得られない。上記先行技術の文献は、有機または無機のハロゲン化剤の形態のハロゲン原子が触媒混合物中に存在する場合、またはランタニドのハロゲン化塩から出発する場合、高度の1, 4-シス単位を含むエラストマー性ポリブタジエンは三または二成分系でのみ得られることを明らかに示している。これらが存在しない場合、高度の1, 4-トランス単位(>75%)を含む重合体だけが得られ、1, 4-トランス単位および1, 4-シス単位の相対的な百分率を変えることは不可能である。

【0004】これに反して、本発明者により行われた研究では、驚くべきことに、上記の文献中に示されている様な有機または無機ハロゲン化剤なしに、必要に応じて様々な1, 4-シス単位および1, 4-トランス単位の値を有するエラストマー性ポリブタジエンを製造できる、ランタニド系の新規な三成分触媒系を発見した。より詳しくは、この新規な三成分触媒系は、(a)一般式 ML_3 を有するランタニド塩、(b)一般式 AlR^1_3 を有するアルミニウムアルキル、および(c)一般式 $BR^2_{3-m}(C_6H_5-nR^3_n)_m$ を有するホウ素の誘導体からなる。M、L、 R^1 、 R^2 および R^3 の意味は以

下に詳細に説明する。この触媒系は、以下により分かり易く説明する様に、3成分が好適なモル比で、および好適な実験条件下で反応した場合に形成される。上記のことから、本発明の第一の特徴は、ジエンモノマー重合用の触媒系であって、基本的に、(A)一般式

ML_3

(式中、MはScおよびYの様な金属または原子番号57～71の金属を表わし、Lは、ハロゲン結合剤だけを除外して、一般的な陰イオン系結合剤を表わす。)を有する塩、(B)一般式

MeR^1_z

(式中、Meは周期律表のI、IIまたはIII族に属する金属であり、 R^1 は

— 1～20個の炭素原子を含む脂肪族または環状脂肪族基、

— 6～20個の炭素原子を含む芳香族基、

— 水素原子

であり、zは、Meの原子価に等しい、1～3の整数であるが、ただしzが3である場合、金属に結合している3個の R^1 基の1個だけは水素でよい。)を有するアルキル、水素化物またはアルキル-水素化物化合物、

(C)一般式

$BR^{2-3-m}(C_6H_{5-n}R^3_n)_m$

(式中、 R^2 は1～20個の炭素原子を含む、直鎖または分枝鎖の脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む環状脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む芳香族基であり、 R^3 はフッ素原子または CF_3 基であり、mは1～3の整数であり、nは1～5の整数である。)を有するホウ素の有機金属誘導体からなる触媒系に関する。

【0005】上に簡単に記載した様に、本触媒系の、一般式 ML_3 を有する成分(A)は、Sc、Yまたは原子番号57～71のランタニドの塩からなる。特許請求されている触媒系はまったく一般的であるが、入手可能性、市販価格および触媒活性ならびに最終的な重合体の特性に関する様々な理由から、一般式 ML_3 を有し、MがNd、Pr、Dy、La、GdおよびYである塩が好ましい。結合剤Lは一般的な陰イオン系結合剤でよいが、ハロゲンだけは除外する。上記のことを考えて、上に特許請求する金属塩の例は、ナフテン酸塩、パーサチック酸塩、ピバル酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩の様なカルボン酸塩、メチラート、ブチラート、*tert*-ブチラートの様なアルコキシド、フェノラート、チオアルコキシド、ジアルキルアミド、ビス-トリメチルシリルアミド、アセチルアセトン酸塩およびヘキサフルオロアセチルアセトン酸塩である。触媒系の成分(B)は、元素の周期律表のI、IIまたはIII族に属する金属の水素化物、アルキルまたは混合誘導体により代表される。この化合物の好適な例は、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、水素化

ナトリウム、水素化マグネシウム、ジブチルマグネシウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウム-水素化物、トリオクチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウムである。溶解性、工業的な入手可能性および価格の理由から、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)およびジイソブチルアルミニウム-水素化物(DIBAH)が好ましい。触媒系の(C)成分は、

$BR^{2-3-m}(C_6H_{5-n}R^3_n)_m$

(式中、 R^2 は1～20個の炭素原子を含む、直鎖または分枝鎖の脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む環状脂肪族基、6～20個の炭素原子を含む芳香族基であり、 R^3 はフッ素原子または CF_3 基であり、mは1～3の整数であり、nは1～5の整数である。)を有するホウ素の有機金属誘導体からなる。この群の誘導体の例は、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $B(CH_3)(C_6F_5)_2$ 、 $B(C_2H_5)(C_6F_5)_2$ 、 $B(C_6H_4F)_3$ 、 $B(C_6H_3F_2)_3$ 、 $B(C_6H_2F_3)_3$ 、 $B[C_6H_3(CF_3)_2]_3$ 、 $B[C_6H_2(CF_3)_3]$ 、 $B(C_2H_5)[C_6H_3(CF_3)_2]_2$ である。

【0006】上に規定する様に、本発明の触媒系は、前に説明した成分(A)、(B)および(C)を好適な比率で、脂肪族、環状脂肪族または芳香族溶剤またはそれらの混合物中で混合することにより製造される。この製造は、“その場で”行なう、または予備形成する技術により実行することができる。前者の場合、触媒系は、順に成分(B)、重合させるべきモノマー、成分(A)、および最後に成分(C)を溶剤に加え、透明な溶液を形成することにより製造し、重合は均質相中で実行する。モノマー、成分(A)および成分(B)を導入する順序は変えてもよいが、成分(C)に関しては、これを最後に加えることにより最良の結果が得られる。後者の場合、触媒系は、所望の溶剤中で成分(A)、(B)および(C)を上記の順序で、少量の重合させるべきジオレフィンの存在下または不存在化で、温度0～80℃で0.5～24時間反応させることにより予備形成される。この予備形成する反応では、脂肪族、環状脂肪族または芳香族炭化水素を使用することができる。芳香族溶剤を使用すると均質な溶液が得られるのに対し、脂肪族溶剤を使用すると固体の沈殿物が部分的に形成される。しかし、触媒を予備形成する際に生じた沈殿物は、重合環境中で再溶解し、均質な相を形成するので、触媒活性に悪影響を及ぼすことはない。実験により、最良の予備形成条件は、(A)、(B)および(C)間の反応をトルエン中で、上記の順序で、成分(A) 1×10^{-3} モルあたり1g未満のブタジエンの存在下、または不存在下、50℃で1時間行なうことにより得られることが分

かった。触媒系の形成において、成分(A)、(B)および(C)が反応するモル比は非常に重要である。本発明者が行なった研究より、モル比(B)/(A)は3~100、好ましくは8~20の間で変えられることが分かった。100を超える値は、使用することはできるが、触媒作用工程で何の改善もなく、成分(B)による経費増加のために推奨できない。モル比(C)/(A)は0.1~50の間で変えられるが、1~3の値が好ましい。

【0007】すでに述べた様に、本発明の別の特徴は、上記触媒系の、共役ジオレフィン(例えばブタジエン)の重合工程における使用に関するが、この製法は、重合速度が高く、ポリブタジエンを高収率で、1,4-シス単位および1,4-トランス単位の程度を変えて、分子量を調整し、分子量分布を狭くして製造できるのが特徴である。より詳しくは、この製法で得られる重合体は、1,4-シス単位および1,4-トランス単位の百分率値をそれぞれ35/63から98/1まで変えることができるのに対し、1,2単位の百分率値は一般的に0.5~2である。その上、重量平均分子量(Mw)の値は50×10³~1×10⁶の間で変えることができ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比率は1.5~2.6である。すべてのアルキル誘導体が、化合物(A)および(C)と共に、1,4鎖単位が98%を超える高分子量ジオレフィンの重合における高活性触媒系を形成することは容易に確認できる。しかし、本発明者が行なった研究から、成分(B)の性質は、最終重合体の組成に決定的な影響を及ぼすことが分かった。したがって、TMAを使用することにより、1,4-シス/1,4-トランス単位の百分率がそれぞれ約30/70である最終重合体が製造されるのに対し、TIBAを使用すると、同単位の比率が98/1である重合体が製造される。TEAおよびDIBAHで製造した触媒では、1,4-シスおよび1,4-トランス単位の間比率値を有する重合体が製造される。

【0008】その他の違いは、化合物(B)の性質に応じて、および触媒系の活性および重合体の最終分子量の値に関連して確認されている。しかし、当業者には、ツィーグラ-ナッタ型の重合では、これらの特性は触媒系の製造に使用したアルキル誘導体の性質に依存することが多いことは良く知られており、先行技術にはこれに関する多くの例がある。本発明者により特許請求される触媒系が不飽和炭化水素誘導体、特に1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンの様なジオレフィン、の重合に活性であっても、1,3-ブタジエンモノマーの重合体が工業界で最も広く使用されているので、使用するのが好ましいモノマーは1,3-ブタジエンである。触媒系の活性は、使用する成分(A)および(B)の性質、および触媒系の製造方法により異なる。したがって、アルコキシ

ド誘導体は、カルボン酸塩誘導体よりも活性が高く、TIBAはDIBAHと類似の活性を有し、両者共TMAより優れている。一般的に、すべてのアルミニウムアルキルで、少量のモノマーの存在下、または不存在下で触媒系を予備形成し、温度50℃で1時間熟成することにより、最良の結果が得られている。特に興味深い事実は、予備形成された触媒系は、モノマーの存在下、または不存在下で、触媒系を数週間貯蔵した後も高い活性を維持していることである。重合反応は、脂肪族溶剤のn-ヘキサンまたは沸点64~68℃のC₆石油留分中でも、または芳香族溶剤のトルエン中でも、同様に行われる。本発明で特許請求されている触媒系の重要な特性は、重合における活性が高く、触媒系のコスト、および重合体を回収した後で重合体中に残留する不純物の量が最少に抑えられるという二重の利点があることである。事実、重合されるジオレフィン1kgあたり成分(A)5~10×10⁻⁴モルに等しい活性が、温度0~100℃、反応時間0.5~2時間で得られる。

【0009】本発明の別の特徴は、上記の触媒系を使用して得られる重合体に関する。この重合体は、1,4鎖単位含有量が高いポリブタジエンからなり、1,4-シス単位および1,4-トランス単位の比率を、使用する成分(B)の種類に応じて、30/70~98/1に変えることができる。これらの可変シス-トランス重合体は、延伸により結晶化し得る、1,4-シス単位>95%のエラストマーから、室温で完全に無定形な、1,4-トランス単位50%のエラストマーまでの有用な種類の材料を形成する。本発明のもう一つの特徴である、特許請求する触媒系により得られる重合体群全体に共通する特性は、重合体の、重量平均分子量および数平均分子量の比率(Mw/Mn)として考えられる分子量分布が1.5~2.6の低い値を有することである。この限られた分布により、Mw/Mn分布が3の値を超える場合には常に存在する高または低分子量部分が重合体中に確実に存在しない。これに関して、0℃で行なう重合は、高分子量および1.6の分子量分布(Mw/Mn)が得られるので、特に興味深い。本発明により製造される重合体のもう一つの重要な特性は、1,4-シス鎖単位が多く、重量平均分子量が500×10³を超えるポリブタジエンに存在することが多いゲル(マイクロまたはマクロゲル)の種類がまったく存在しないことである。

【0010】本発明の触媒系および重合方法の一般的な説明に続いて、触媒の製造、重合反応および得られる重合体の詳細な実施例を以下に示す。これらの非限定的な実施例は、本発明を良く理解するための実験的な操作を説明する。

実施例1

触媒の予備形成

手順A 窒素気流用の横栓および磁気アンカーを備えた100cm³試験管の中に、不活性雰囲気中で、トルエン

20 cm³、成分(A) 1.65 × 10⁻³モルおよび成分(B) 29.7 × 10⁻³モルを入れる。この混合物を、固体が完全に溶解するまで攪拌し、次いで成分(C) 4.95 × 10⁻³モルを加える。試験管の目盛りを使用し、最終体積をトルエンで50 cm³に調節し、この混合物を室温で所望の時間攪拌しながら熟成させる。こうして得られた、成分(A)の金属3 × 10⁻³ g原子/cm³を含む、予備形成された触媒の溶液を重合試験に使用する。

手順B 手順Aに準じて、順に、成分(A) 0.9 × 10⁻³モル、成分(B) 16.2 × 10⁻³モルおよび成分(C) 2.7 × 10⁻³モルを入れることにより、触媒のトルエン溶液を製造する。この溶液をトルエンで30 cm³に調節し、攪拌しながら50℃に1時間保持する。濃度は成分(A)の金属3 × 10⁻³ g原子/cm³である。

手順C 窒素気流用の横栓および磁気アンカーを備えた100 cm³試験管の中に、不活性雰囲気中で、トルエン20 cm³、成分(A) 1.15 × 10⁻³モルおよび成分(B) 20.7 × 10⁻³モルを入れる。この混合物を、固体が完全に溶解するまで攪拌し、次いで液体ブタジエン1.2 gおよび成分(C) 3.4 × 10⁻³モルを順に加える。試験管の目盛りを使用し、最終体積をトルエンで38 cm³に調節し、室温で所望の時間攪拌しながら予備形成反応を行なう。こうして得られた、成分(A)の金属3 × 10⁻³ g原子/cm³を含む、予備形成された触媒の溶液を重合試験に使用する。

手順D 手順Aに準じて、順に、トルエン25 cm³、成分(A) 1.3 × 10⁻³モル、成分(B) 23.4 × 10⁻³モルおよび液体ブタジエン1.4 gおよび成分(C) 3.9 × 10⁻³モルを入れることにより、触媒のトルエン溶液を製造する。この溶液をトルエンで43 cm³に調節し、攪拌しながら50℃に1時間保持する。濃度は成分(A)の金属3 × 10⁻³ g原子/cm³である。

【0011】実施例2

モノマーの存在下、熟成せずに製造した触媒を使用する、ブタジエンの重合を説明する(“その場”における製造)。マッフル炉中、140℃で予め加熱した200 cm³の飲用びんを、完全に乾燥させた窒素気流中で室温に冷却し、環境中の空気や水分を排除する。窒素雰囲気中に保持し、0℃の浴中に浸漬したびんの中に、無水ヘキサン150 cm³、逆さにしたシリンダーから、そのシリンダーバルブに密封した皮下注射器で取り出した無水液体ブタジエン20 g、Nd(OBu)₃ 3 × 10⁻⁵モル/cm³を含むヘキサン溶液1 cm³、Al(C₄H₉)₃の1モル溶液0.54 cm³およびB(C₆F₅)₃の0.5モル溶液0.18 cm³を入れる。次いでびんを、テフロンシーลを取り付けた王冠付き栓で閉じ、50℃の浴中に入れ、4時間磁気攪拌する。次いでびんを0℃の浴中で急冷し、栓を開き、中身を、好適な酸化防止剤0.5 gを含むメタノール約300 cm³中に

注ぎ込む。凝固した重合体を集め、メタノールで3回洗浄し、次いで60℃に加熱した真空オーブン中で乾燥させ、乾燥重合体19 g(95%転化)を得るが、その構造は、IR分析により、1,4-シス92%、1,4-トランス7%、1,2-1.0%であることが分かる。ゲル浸透クロマトグラフィー分析により、この重合体はMwが200 × 10³、Mw/Mn=2を有することが分かる。

【0012】実施例3~6

成分(B)の種類、得られる重合体の立体特異性に対する影響を示す。実施例2に示す操作手順、濃度およびモル比に準じて、成分(A)としてNd(OBu)₃および成分(C)としてBPFFを使用し、“その場で”製造する技術により、4種類の触媒を製造する。使用する成分(B)の種類、重合条件および得られる結果を表1に示す。

【0013】実施例7

予備形成した触媒を使用してブタジエンを重合させる。マッフル炉中、140℃で予め加熱した200 cm³の飲用びんを、完全に乾燥させた窒素気流中で室温に冷却し、環境中の空気や水分を排除する。窒素雰囲気中に保持し、0℃の浴中に浸漬したびんの中に、無水ヘキサン150 cm³および無水ブタジエン20 gを入れる。この溶液に、実施例1の手順Aに示す手順で、Nd(Ver)₃ 1.1 × 10⁻³モル、TIBA 19.8 × 10⁻³モルおよびBPFF 3.3 × 10⁻³モルを使用し、室温で2時間予備形成することにより製造した、ネオジム3 × 10⁻³ g原子を含む予備形成触媒溶液1 cm³を加える。次いでびんを、テフロンシーลを取り付けた王冠付き栓で閉じ、50℃の浴中に入れ、1時間磁気攪拌する。次いでびんを0℃の浴中で急冷し、栓を開き、中身を、好適な酸化防止剤0.5 gを含むメタノール約300 cm³中に注ぎ込む。凝固した重合体を集め、メタノールで3回洗浄し、次いで60℃に加熱した真空オーブン中で乾燥させ、乾燥重合体18.6 g(93%転化率)を得るが、その構造は、IR分析により、1,4-シス96%、1,4-トランス3%、1,2-1.0%であることが分かる。ゲル浸透クロマトグラフィー分析により、この重合体はMwが482 × 10³、Mw/Mn=2を有することが分かる。

【0014】実施例8

実施例2に記載されている操作手順にしたがい、飲用びん中にヘキサン150 cm³、ブタジエン24 g、Nd(Ver)₃ 7 × 10⁻³モル/cm³を含むヘキサン溶液1 cm³、AlH(C₄H₉)₂ 1モル溶液1.3 cm³およびB(C₆F₅)₃ 0.5モル溶液0.42 cm³を入れることにより、触媒を“その場で”製造した。重合を50℃で4時間行ない、重合体18 g(75%)を得るが、分析結果は、1,4-シス64%、1,4-トランス34%、1,2-2%、Mwが200 × 10³、M

w/Mn=2である。

【0015】実施例9

実施例1の手順Aにしたがい、触媒系の成分として、Nd(Ver)₃ 0.7×10⁻³モル、TMA 12.6×10⁻³モル、BPFF 2.1×10⁻³モルを使用し、50℃で1時間予備形成することにより、予備形成触媒を製造した。実施例7に示す方法にしたがい、予備形成した触媒溶液1cm³を、ヘキサン150cm³中のブタジエン20gに加え、重合を50℃で1時間行なう。乾燥重合体9.0g(45%)を得るが、その構造は、IR分析により、1,4-シス32%、1,4-トランス67%、1,2-1.0%であることが分かる。ゲル浸透クロマトグラフィー分析により、この重合体はMwが332×10³、Mw/Mn=2.4を有することが分かる。

【0016】実施例10

実施例2に記載されている操作手順にしたがい、飲用びん中にヘキサン150cm³、ブタジエン20g、Pr(OBu)₃ 3×10⁻³モル/cm³を含むヘキサン溶液1cm³、Al(CH₃)₃ 1モル溶液0.54cm³およびB(C₆F₅)₃ 0.5モル溶液0.18cm³を入れることにより、触媒を“その場で”製造する。重合を50℃で4時間行ない、重合体14.4g(72%)が回収される。

【0017】実施例11~17

実施例1に示す手順AおよびB、および比率にしたがい、成分(A)としてNd(OBu)₃またはPr(OBu)₃を、成分(B)としてアルミニウムトリアルキ*

*ルおよび成分(C)としてBPFFと反応させることにより、3種類の予備形成触媒を製造する。実施例7と同様に行なった重合試験は、予備形成技術が触媒活性をいかに著しく増加させるか、およびこの活性が予備形成期間が長くても持続されるかを示している。使用する成分(A)および(B)、温度および予備形成時間、重合体の収率および特性を表2に示す。

【0018】実施例18~22

成分(A)としてNd(OBu)₃、成分(B)としてTIBAおよび成分(C)としてBPFFから出発し、4種類の予備形成触媒を製造する。予備形成は、実施例1、方法CおよびDに記載の手順にしたがっておこなう。重合反応は、実施例7と同様に行ない、少量の重合させるべきモノマーの存在下での予備形成が、触媒活性をいかに著しく増加させるか、およびこの活性が予備形成期間が長くても、重合体特性に大きな変化を与えずに、持続されるかを示している。温度および予備形成時間、重合条件および得られる結果を表3に示す。

実施例23~28

成分(A)としてNd(Ver)₃、成分(B)としてTMAおよびTIBAおよび成分(C)としてBPFFから出発し、2種類の予備形成触媒を製造する。触媒系は、実施例1、手順CおよびDに示す手順により、室温で24時間予備形成する。実施例7と同様に行なった重合試験は、重合温度の、製造される重合体の分子量に対する影響を示している。重合温度および得られる結果を表4に示す。

【0019】

表1

| * 実施例 番号 | 成分 (B) | 転化 (%) | 赤外分析(%) | | | Mw x10 ⁻³ | Mw/Mn |
|----------------|-----------|-----------|---------|----------|-----|-------------------------|-------|
| | | | 1,4 シス | 1,4 トランス | 1,2 | | |
| 3 | TMA | 98 | 92 | 7 | 1 | 200 | 2.0 |
| 4 | " | 93 | 80 | 19 | 1 | 322 | 2.6 |
| 5 | " | 85 | 59 | 40 | 1 | 130 | 2.6 |
| 6 | TIBA | 86 | 42 | 57 | 1 | 429 | 2.4 |

(*) 溶剤ヘキサンcm³ 150、Nd(OBu)₃ 3×10⁻⁵モル、成分(B) 5.4×10⁻⁴モル、BPFF※ 9×10⁻⁵モル、ブタジエンg 20、重合温度50℃、時間4時間。

表2

| 実施例* 番号 | 成分 | | 予備形成 | | 収率 % |
|------------|----------------------|------|------|--------|---------|
| | (A) | (B) | 時間 | T (°C) | |
| 11** | Nd(OBu) ₃ | TIBA | — | — | 35 |
| 12 | " | " | 1 | 室温 | 46 |
| 13 | " | " | 24 | 室温 | 95 |
| 14 | " | " | 168 | 室温 | 93 |
| 15 | " | TMA | 24 | 室温 | 84 |
| 16 | Pr(OBu) ₃ | TIBA | 1 | 50 | 80 |
| 17 | Nd(OBu) ₃ | " | 1 | 50 | 97 |

(*) 溶剤ヘキサンcm³ 150、予備形成触媒の溶液1cm³は3×10⁻⁵g原子のランタニドに等しい、ブタジエ

ン g 20、重合温度 50℃、重合時間 1 時間。

(**) 実施例 2 と同様の試験 “その場で”

表 3

| * 実施例 番号 | 予備形成 | | 重合 | | 赤外分析 (%) | | | Mw x10 ⁻³ | Mw/Mn |
|----------------|------|-------|-------|---------|-----------|-------------|-----|-------------------------|-------|
| | t(h) | T(°C) | T(°C) | 収率 % | 1,4 シス | 1,4 トランス | 1,2 | | |
| 18** | -- | -- | 50 | 35 | 90 | 9 | 1 | 120 | 2.4 |
| 19 | 1 | 室温 | // | 60 | 94 | 5 | 1 | 250 | 2.1 |
| 20 | 24 | // | // | 80 | 92 | 7 | 1 | 390 | 2.2 |
| 21 | 120 | // | // | 93 | 92 | 7 | 1 | 450 | 2.2 |
| 22 | 1 | 50 | // | 80 | nd | nd | nd | nd | nd |

(*) 溶剤ヘキサン cm³ 150、予備形成触媒の溶液 1 * g 20、重合時間 1 時間。

cm³ は 3 x 10⁻⁵ g 原子ネオジウムに等しい、ブタジエン* (**) 実施例 11 と同様の試験 “その場で”

表 4

| * 実施例 番号 | 成分 (B) | 重合 | | | 赤外分析 (%) | | | Mw x10 ⁻³ | Mw/Mn |
|----------------|-----------|-------|------|---------|-----------|-------------|-----|-------------------------|-------|
| | | T(°C) | t(h) | 収率 % | 1,4 シス | 1,4 トランス | 1,2 | | |
| 23 | TMA | 0 | 15 | 70 | 37 | 62 | 1 | 700 | 1.8 |
| 24 | // | 30 | 3 | 90 | 39 | 60 | 1 | 490 | 1.7 |
| 25 | // | 50 | 1 | 84 | 40 | 59 | 1 | 350 | 2.1 |
| 26 | TIBA | 0 | 3 | 95 | 98 | 1 | 1 | 750 | 1.6 |
| 27 | // | 30 | 1 | 98 | 92 | 7 | 1 | 509 | 1.7 |
| 28 | // | 80 | 1 | 90 | 77 | 21 | 1 | 300 | 2.6 |

(*) 溶剤ヘキサン cm³ 150、予備形成触媒の溶液 1 ン g 20。

cm³ は 3 x 10⁻⁵ g 原子のネオジウムに等しい、ブタジエ

フロントページの続き

(72)発明者 パオロ、ビアギニ
イタリア国ノバーラ、トレカテ、ビア、グ
ラムッシ、73

(72)発明者 ガブリエル、ルグリ
イタリア国ミラノ、サン、ドナート、ミラ
ネーゼ、ビア、マルティリ、ディ、チェフ
アロニア、41

(72)発明者 ファビオ、ガルバッシ
イタリア国ノバーラ、ビア、チ、ポルタ、
6

(72)発明者 ピエロ、アンドレウッシ
イタリア国ミラノ、ピア、レポンティナ、
8